

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-329135
(43)Date of publication of application : 27.11.2001

(51)Int.CI.
C08L 33/06
C08G 18/80
C08K 5/28
C08L 75/04

(21)Application number : 2000-151381
(22)Date of filing : 23.05.2000
(71)Applicant : AISIN CHEM CO LTD
(72)Inventor : NONOYAMA AKIRA
TORII YUTAKA
ITO KAZUNORI

(54) ACRYL SOL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare an acryl sol that causes no occurrence of hydrogen chloride gas and dioxins on the incineration, shows excellent storage stability, can be hardened at a relatively low temperature and shows high adhesion of a coating layer therefrom to a substrate, resistance of the coated layer to coldness and high strength of the coated layer.

SOLUTION: The acryl sol according to this invention characteristically comprises fine particles of an acrylic polymer, a block type urethane resin, a solid hydrazine based curing agent, a plasticizer and fillers. Since it includes the fine particles of the acrylic polymer as a major constitution unit, this sol never occurs hydrogen chloride gas and dioxins on the incineration. In addition, the sol shows excellent storage stability and can be cured even at a relatively low temperature, because it includes the solid hydrazine based curing agent. The coated layers from this acryl sol have a network structure and have excellent adhesion to the substrates, resistance to coldness and high coated layer strength.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-329135

(P2001-329135A)

(43)公開日 平成13年11月27日(2001.11.27)

(51)Int.Cl.⁷
C 08 L 33/06
C 08 G 18/80
C 08 K 5/28
C 08 L 75/04

識別記号

F I
C 08 L 33/06
C 08 G 18/80
C 08 K 5/28
C 08 L 75/04

テーマコード*(参考)
4 J 0 0 2
4 J 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願2000-151381(P2000-151381)

(22)出願日

平成12年5月23日(2000.5.23)

(71)出願人 000100780

アイシン化工株式会社
愛知県西加茂郡藤岡町大字飯野字大川ヶ原
1141番地1

(72)発明者 野々山 昭

愛知県西加茂郡藤岡町大字飯野字大川ヶ原
1141番地1 アイシン化工株式会社内

(72)発明者 烏居 裕

愛知県西加茂郡藤岡町大字飯野字大川ヶ原
1141番地1 アイシン化工株式会社内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリルゾル

(57)【要約】

【課題】 焼却時に塩化水素ガスやダイオキシンを発生させることなく、貯蔵安定性に優れ、比較的低温においても硬化することができ、さらに塗膜の基材に対する接着性、塗膜の耐寒性、および塗膜強度に優れるアクリルゾルを提供する。

【解決手段】 本発明のアクリルゾルは、アクリル重合体微粒子、ブロック型ウレタン樹脂、固形のヒドラジン系硬化剤、可塑剤、および充填剤を含むことを特徴とする。アクリル重合体微粒子が主構成単位となっているため、焼却時に塩化水素ガスやダイオキシンを発生させることはない。また、固形のヒドラジン系硬化剤を含むため貯蔵安定性に優れ、比較的低温においても硬化することができる。さらに、このアクリルゾルから得られる塗膜は、網目構造を有しているため基材との接着性、耐寒性および塗膜強度に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル重合体微粒子、ブロック型ウレタン樹脂、固形のヒドラジン系硬化剤、可塑剤、および充填剤を含むことを特徴とするアクリルゾル。

【請求項2】 前記アクリル重合体微粒子と前記ブロック型ウレタン樹脂の重量比が90/10~15/85である請求項1記載のアクリルゾル。

【請求項3】 前記ブロック型ウレタン樹脂が、オキシムおよびアミンプロック剤の少なくともいずれか1つによりブロックされたものである請求項1または請求項2に記載のアクリルゾル。

【請求項4】 前記アクリル重合体微粒子が、コア部およびシェル部から構成されるコア-シェル型である請求項1から請求項3のいずれかに記載のアクリルゾル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアクリルゾルに関し、詳しくは、焼却時に塩化水素ガスやダイオキシンを発生することがなく、比較的低い温度でも硬化することができ、また塗膜の基材に対する接着性や、塗膜の耐寒性、および塗膜強度に優れるアクリルゾルに関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、工業的に広く用いられているプラスチゾルは、特別に調整された粒径と粒度分布を有する重合体粒子を、充填剤とともに可塑剤中に均質に分散させてなる、液状又は糊状の粘稠な組成物である。そして、基材へ塗布し、適切な加工温度を加えることにより、強靭な塗膜を形成するものである。

【0003】 上記重合体粒子としては、通常、塩化ビニル単独重合体や、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体等のポリ塩化ビニル系のものが多用されている。このようなポリ塩化ビニル系プラスチゾルは、室温における長期貯蔵安定性が良好で、塗膜も柔軟で耐久性に優っているため、例えば鋼板被覆、建材、日用品、雑貨、自動車部品等の分野において幅広く用いられている。

【0004】 しかしながら、ポリ塩化ビニル系プラスチゾルは、焼却時に塩化水素ガスを発生するため、それがオゾン層の破壊原因物質のもととなり、さらには酸性雨の原因となり、また、焼却時にダイオキシンも発生するという問題を有し、安全衛生面や環境汚染の面で好ましいものではない。このため、このポリ塩化ビニル系プラスチゾルに代わるプラスチゾルの出現が待たれている。

【0005】 ポリ塩化ビニル系プラスチゾルに代わるプラスチゾルとしては、特開平6-145454号公報に、アルキル基の炭素数が特定の範囲にある(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位と、ジエン系单量体単位、およびカルボキシル基を有する特定の炭素数のラジカル重合性不飽和カルボン酸とを、主構成単位として特定の割合で含有する共重合体に、1価または2価の金属カチオンを付加して、この共重合単位のカルボキシル基

をイオン架橋したイオン架橋物からなる粒子、および可塑剤を含有してなる、アクリル酸エステル系共重合体プラスチゾルが開示されている。

【0006】 また特開平7-233299号公報には、アクリル重合体微粒子の粒子構造を、コア部とシェル部からなる、少なくとも2層以上の複層構造とするアクリルプラスチゾルが開示されている。

【0007】 さらに、特公昭63-66861号公報には、メチルメタクリレート重合体または共重合体、可塑剤、充填剤、ブロック化ポリイソシアナート、およびボリアミンを含有してなるポリ塩化ビニルを含まないプラスチゾルが開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特開平6-145454号公報や、特開平7-233299号公報に開示されたプラスチゾルは、前記したようなポリ塩化ビニル系プラスチゾルが有する問題を解決し、貯蔵安定性を向上させ、塗膜のブリード発生を抑制するものとなっている。しかし、塗膜の基材への接着性や、塗膜の耐寒性、および塗膜強度が充分なものとはいえない。

【0009】 また、特公昭63-66861号公報に開示されたプラスチゾルは、同様にポリ塩化ビニル系プラスチゾルが有する問題を解決し、また、薄板への接着性や低温における弾性を良好なものとしている。しかし、塗膜の加工温度が比較的低温の場合には、ウレタン樹脂の硬化反応が進行しないため、得られる塗膜の性能が充分なものではない。

【0010】 本発明は、上記実状に鑑みてなされたものであり、焼却時に塩化水素ガスやダイオキシンを発生することなく、貯蔵安定性に優れ、かつ比較的低温においても硬化することができ、また塗膜の基材に対する接着性や、塗膜の耐寒性、および塗膜強度に優れたアクリルゾルを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するための本発明のアクリルゾルは、アクリル重合体微粒子、ブロック型ウレタン樹脂、固形のヒドラジン系硬化剤、可塑剤および充填剤を含むことを特徴とするものである。

【0012】 すなわち、本発明のアクリルゾルは、アクリル重合体微粒子が主構成単位となっているため、焼却時に塩化水素ガスやダイオキシンを発生することなく、またブロック型ウレタン樹脂と固形のヒドラジン系硬化剤を含むことにより、塗膜の基材に対する接着性や、塗膜の耐寒性、および塗膜強度に優れ、ポリ塩化ビニル系プラスチゾルと同等の性能を有するアクリルゾルとなる。

【0013】 また、本発明のアクリルゾルは、固形のヒドラジン系硬化剤を硬化剤として使用するため、加工温度が比較的低い場合においても充分に硬化反応が進行し、形成された塗膜が優れた性能を発揮し得るアクリル

ゾルとなる。一般に、比較的低い温度で硬化するような組成物は、常温においても除々に硬化反応が進行するため、その組成物の貯蔵安定性は悪くなる。しかし、固体のヒドラジン系硬化剤は、アクリルゾルを貯蔵する温度条件において液状のウレタン樹脂中に分散しており、かつ融点が高い硬化剤であるため、本発明のアクリルゾルは、貯蔵中の増粘が抑制され、貯蔵安定性の優れたアクリルゾルとなる。

【0014】なお、アクリル重合体微粒子とブロック型ウレタン樹脂の重量比が90/10~15/85である場合には、塗膜の基材に対する接着性や、塗膜の耐寒性、および塗膜強度がより向上し、かつ施工業性の良好なアクリルゾルとなる。

【0015】また、ブロック型ウレタン樹脂が、オキシムおよびアミンブロック剤の少なくともいずれか1つによりブロックされたものである場合には、貯蔵安定性がより向上し、またより低い加工温度においても充分に硬化反応が進行するアクリルゾルとなる。

【0016】さらに、アクリル重合体微粒子がコア-シェル型である場合には、調製されたアクリルゾルの貯蔵安定性がより向上し、塗布時の粘度上昇や、加熱硬化後のブリード発生もより抑制することができるアクリルゾルとなる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明のアクリルゾルは、アクリル重合体微粒子、ブロック型ウレタン樹脂、固体のヒドラジン系硬化剤、可塑剤、および充填剤を含む。以下に、本発明のアクリルゾルと、そのアクリルゾルの調製方法、および塗装方法について説明する。

【0018】本発明のアクリルゾルを構成する上記アクリル重合体微粒子としては、通常、アクリルゾルの組成物として用いられている重合体を使用することができる。例えば、アクリル酸アルキルエステルや、メタクリル酸アルキルエステル等から選ばれるモノマーの单一重合体や共重合体を使用することができる。これらのモノマーとして、具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート等が挙げられる。

【0019】アクリル重合体微粒子は、コア部およびシェル部から構成されているコア-シェル型微粒子であることが好ましい。コア-シェル型のアクリル重合体微粒子を用いてアクリルゾルを調製した場合には、そのアクリルゾルの貯蔵安定性がより向上し、塗布した際の粘度上昇や、加熱硬化後のブリード発生をより抑制するという利点がある。

【0020】さらに、アクリル重合体微粒子をコア-シェル型とした場合には、コア部を可塑剤親和性ポリマーにて構成し、シェル部を可塑剤非親和性ポリマーで構成

することが好ましい。可塑剤と相溶性の乏しいシェル部のポリマーが、相溶性のあるコア部を被覆することにより、貯蔵中のアクリルゾルの粘度上昇を抑制し、貯蔵安定性がより向上する。また、このシェル部のポリマーは、適当な温度に加熱することによって、可塑剤との相溶性を有するため、加熱硬化後にブリードを発生することはない。

【0021】コア部の成分は、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、エチルメタクリレート等から選ばれる、少なくとも一種のメタクリレート、またはそれらの共重合体を、50重量%以上含有した重合体で構成することが好ましい。このように、コア成分を可塑剤と相溶性の高いものにすることで、加熱硬化後ににおけるブリードの発生を抑制することができる。特に、塗膜に柔軟性を付与するという観点から、コア部の成分はブチルメタクリレートとイソブチルメタクリレートの共重合体を主体とすることが好ましい。

【0022】また、シェル部の成分は、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレン等から選ばれる、少なくとも一種のメタクリレート、またはそれらの共重合体を、50重量%以上含有した重合体で構成することが好ましい。このように、シェル成分を可塑剤と相溶性の低いものとすることで、貯蔵中のアクリルゾルの粘度上昇を抑制し、貯蔵安定性がより向上する。特に、この貯蔵安定性をより向上させるという観点から、シェル部の成分はメチルメタクリレートを主体とすることが好ましい。

【0023】さらに、コア部とシェル部のポリマー比は、重量比で25/75~70/30とするものがよい。コア成分が、その重量比として25/75より少ない場合には、上記望ましい範囲のものと比較して、加熱硬化後にブリードが発生する可能性が高くなる。また、シェル成分がその重量比として70/30より少ない場合には、上記望ましい範囲のものと比較して、シェル成分のコア部への被覆が不充分となることがあり、貯蔵安定性に影響するからである。

【0024】アクリル重合体微粒子の分子量は、塗膜強度、貯蔵安定性等の観点より、重量平均分子量で10万~数100万であるものが好ましく、平均粒子径は、可塑剤への拡散性や貯蔵安定性の観点より、0.1~1.0μmの範囲のものを用いることが好ましい。

【0025】本発明のアクリルゾルを構成する上記ブロック型ウレタン樹脂としては、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオール等のαポリオールと、ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、トリレンジイソシアナート(TDI)、ヘキサメチレンジイソシアナート(HDI)等のイソシアナートとを反応させて得られるウレタン樹脂を、オキシムやアミン等のブロック剤を用いてブロックしたウレタン樹脂を使用することができます。ウレタン樹脂としては、特に、汎用であるという

理由から、ポリプロピレングリコール(PPG)とトリレンジイソシアート(TDI)から合成されたウレタン樹脂を用いることが好ましい。

【0026】ブロック剤は、ウレタン樹脂のイソシアート基と結合して常温では安定で、ある温度以上に加熱されると解離する活性水素化合物であり、例えば、フェノール類、ラクタム類、オキシム類、アミン類等の化合物を用いることができる。

【0027】これらブロック剤の解離温度はそれぞれ異なっているため、調製されたアクリルゾルを塗布し加熱硬化する際の温度、すなわち加工温度を考慮して、ブロック剤を選択することが望ましい。特に、その加工温度を高い温度とすることができない場合、また、機械部品等の内側や自動車の床裏部等、加熱装置に対する位置によっては高い温度にまで加熱されにくい部分に塗布する場合には、その加熱可能な温度でブロック剤が解離し、後に説明する硬化剤との反応を促進させることができるとなる。この場合には、解離温度が低いという観点から、オキシム類やアミン類の化合物を使用することが好ましい。例えば、メチルエチルケトンオキシムや3,5-ジメチルビラゾール等が挙げられる。特に、より低温で解離するという観点から、3,5-ジメチルビラゾールを用いることが好ましい。

【0028】なお、ブロック型ウレタン樹脂の配合量は、アクリル重合体微粒子とブロック型ウレタン樹脂の重量比において90/10～15/85であることが好ましい。ブロック型ウレタン樹脂の配合量が、アクリル重合体微粒子とブロック型ウレタン樹脂の重量比において90/10以下の場合は、上記望ましい範囲のものと比較して、塗膜の基材への接着性や、塗膜の耐寒性、および塗膜強度が不充分となる。またこの配合量が15/85以上の場合は、上記望ましい範囲のものと比較して、調製されたアクリルゾルの粘度が高くなり、塗布する際の作業性に影響を与える。

【0029】本発明のアクリルゾルを構成する上記固形のヒドラジン系硬化剤としては、例えば、アジピン酸ジヒドラジド(ADH)、セバシン酸ジヒドラジド(SDH)等のヒドラジド化合物を使用することができる。

【0030】すなわち、これらのヒドラジド化合物は、その硬化温度が比較的低温であるため、上述した場合、すなわち塗布後に高い温度にまで加熱されない場合であっても、ブロック型ウレタン樹脂に結合しているブロック剤の解離を促進し、そのウレタン樹脂と反応する。この硬化反応の結果、ヒドラジド化合物はウレタン樹脂と尿素結合を形成し、この尿素結合により、アクリルゾル塗膜の基材との接着性や、塗膜の耐寒性、および塗膜強度が向上する。

【0031】一般に、比較的低い温度で硬化するような組成物は、常温においても除々に硬化反応が進行してしまうため、その組成物の貯蔵安定性が悪くなる。しか

し、これら固形のヒドラジン系硬化剤は、アクリルゾルを貯蔵する温度条件において液状のウレタン樹脂中に分散しており、かつ融点が高いものである。このため、貯蔵中にアクリルゾルが増粘することができなく、液状の硬化剤を用いた場合と比較してアクリルゾルの貯蔵安定性が格段に向かう。

【0032】なお、特に、汎用なヒドラジド化合物であるという理由から、アジピン酸ジヒドラジド(ADH)を用いることが好ましい。また、固形のヒドラジン系硬化剤は、ウレタン樹脂を硬化させるために必要な量として、ヒドラジド化合物の活性水素当量がそのウレタン樹脂のイソシアート当量と同量となる量を添加することが好ましい。

【0033】本発明のアクリルゾルを構成する上記可塑剤としては、従来からポリ塩化ビニル系のプラスチゾルに用いられている可塑剤を用いることができる。例えば、シイソノニルフタレート、ジー(2-エチルヘキシル)フタレート、シイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸系可塑剤、ジー(2-エチルヘキシル)アジベート、ジーn-デシルアジベート、ジー(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジブチルセバケート、ジー(2-エチルヘキシル)セバケート等の脂肪酸エステル系可塑剤、トリブチルホスフェート、トリー(2-エチルヘキシル)ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤、エボキシ化大豆油等のエボキシ系可塑剤、その他ポリエステル系可塑剤、安息香酸系可塑剤等を使用することができる。これらの可塑剤は、そのいずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。特に、安価で入手しやすいという観点から、シイソノニルフタレートを用いることが好ましい。また可塑剤は、塗膜強度、施工性等の観点から、アクリル重合体微粒子100重量部当たり、可塑剤50～500重量部の割合で配合されることが好ましい。

【0034】本発明のアクリルゾルを構成する上記充填剤としては、通常用いられているものを使用することができる、例えば炭酸カルシウム、マイカ、タルク、カオリックレー、シリカ、硫酸バリウム等の他、ガラス繊維、ワラストナイト、アルミナ繊維、セラミック繊維、各種ホイスカーラ等の繊維状充填剤を使用することができる。特に、安価であるという理由から炭酸カルシウムを用いることが好ましい。なお、充填剤は、塗膜強度、コスト等の観点から、アクリル重合体微粒子100重量部当たり、充填剤50～800重量部の割合で配合されることが好ましい。

【0035】なお、本発明のアクリルゾルには、従来より公知の他の添加剤、例えば、着色剤、酸化防止剤、発泡剤、希釈剤、紫外線吸収剤等を配合することができる。着色剤としては、例えば二酸化チタン、カーボンブラック等の無機顔料、アゾ系、フタロシアニン系等の有

機顔料等を使用することができる。酸化防止剤としては、例えばフェノール系やアミン系等の酸化防止剤を使用することができる。発泡剤としては、加熱によりガスを発生するタイプの発泡剤を使用することができ、例えば、アゾジカルボンアミド、アゾビスホルムアミド等のアゾ系発泡剤が使用できる。希釈剤としては、例えば、キシレン、ミネラルターベン等の溶剤等を、紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系等を使用することができる。

【0036】〈アクリルゾルの調製方法〉本発明のアクリルゾルの調製方法については、特に制限はなく、従来からのプラスチソルの調製に慣用されている方法を用いることができる。例えば、前記アクリル重合体微粒子、ブロック型ウレタン樹脂、固体のヒドラジン系硬化剤、可塑剤、充填剤、また他の添加剤を、公知の混合機を用いて、充分に混合攪拌することにより、本発明のアクリルゾルを調製することができる。混合機としては、プラ*

| | 配合割合 (重量部) | | | | | |
|-------------|------------|------|------|------|------|------|
| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 | 比較例2 |
| アクリル重合体微粒子 | 90 | 70 | 30 | 15 | 95 | 10 |
| ブロック型ウレタン樹脂 | 10 | 30 | 70 | 85 | 5 | 90 |
| 固体ヒドラジン系硬化剤 | 0.8 | 1.6 | 3.7 | 4.5 | 0.5 | 4.8 |
| 可塑剤 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| 充填剤 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 |
| 希釈剤 | 40 | 35 | 30 | 25 | 45 | 25 |

【0040】アクリル重合体微粒子：コア部はブチルメタクリレートとイソブチルメタクリレートの共重合体を主体とし、シェル部はメチルメタクリレート重合体を主体とする、コア-シェル型アクリル樹脂粉末

ブロック型ウレタン樹脂：トリレンジイソシアート（TDI）とポリプロピレングリコール（PPG）とを反応させて得られたウレタン樹脂を、アミン系ブロック剤である3,5-ジメチルピラゾールでブロックしたブロック型ウレタン樹脂

固体のヒドラジン系硬化剤：アジピン酸ジヒドラジド
可塑剤：ジイソノニルフタレート

充填剤：炭酸カルシウム

希釈剤：高沸点脂肪族溶剤

〈実施例1〉アクリル重合体微粒子を90重量部、ブロック型ウレタン樹脂を10重量部、固体ヒドラジン系硬化剤を0.8重量部、可塑剤を150重量部、充填剤を180重量部、希釈剤を40重量部配合し、本実施例1のアクリルゾルを得た。

【0041】〈実施例2〉アクリル重合体微粒子の配合量を70重量部、ブロック型ウレタン樹脂の配合量を30重量部、硬化剤の配合量を1.6重量部、希釈剤の配合量を35重量部とすること以外は、上記実施例1と同様にして、本実施例2のアクリルゾルを得た。

【0042】〈実施例3〉アクリル重合体微粒子の配合量を30重量部、ブロック型ウレタン樹脂の配合量を70重量部、硬化剤の配合量を3.7重量部、希釈剤の配合量を30重量部とすること以外は、上記実施例1と同

* ネタリーミキサー、ニーダー、グレンミル、ロール等が使用できる。

【0037】〈アクリルゾルの塗装方法〉本発明のアクリルゾルは、従来公知の塗装方法、すなわち、刷毛塗り、ローラー塗装、エアスプレー塗装、エアレスプレー塗装等により、塗布することが可能である。そして、アクリルゾルを塗布した後加熱し、塗膜を形成する。加熱方法も通常の方法に従えばよく、例えば熱風循環乾燥炉等を用いて行うことができる。

【0038】〈実施例〉以下、本発明のアクリルゾルを実施例を用いて具体的に説明する。以下に示す各成分を、表1に示す割合で配合し、ニーダーにより混合分散して各実施例および比較例のアクリルゾルを得た。

【表1】

様にして、本実施例3のアクリルゾルを得た。

【0043】〈実施例4〉アクリル重合体微粒子の配合量を15重量部、ブロック型ウレタン樹脂の配合量を85重量部、硬化剤の配合量を4.5重量部、希釈剤の配合量を25重量部とすること以外は、上記実施例1と同様にして、本実施例4のアクリルゾルを得た。

【0044】〈比較例1〉アクリル重合体微粒子の配合量を95重量部、ブロック型ウレタン樹脂の配合量を5重量部、硬化剤の配合量を0.5重量部、希釈剤の配合量を45重量部とすること以外は、上記実施例1と同様にして、本比較例1のアクリルゾルを得た。

【0045】〈比較例2〉アクリル重合体微粒子の配合量を10重量部、ブロック型ウレタン樹脂の配合量を90重量部、硬化剤の配合量を4.8重量部、希釈剤の配合量を25重量部とすること以外は、上記実施例1と同様にして、本比較例2のアクリルゾルを得た。

【0046】〈評価方法および結果〉上記実施例1～4および比較例1、2のアクリルゾルについて、粘度安定性、施工業性、接着性、塗膜強度、および耐寒性の評価を、それぞれ以下の方法で評価した。その結果を表2に示す。

【0047】(1) 粘度安定性

B型回転粘度計を用い、温度20°Cにおいて、アクリルゾルの初期粘度を測定した。その後、アクリルゾルを密封容器に入れ、温度35°Cの下で10日間保持した後、20°Cに冷却し、同様に粘度を測定し、初期からの粘度変化率で評価した。

○：粘度変化率50%以内

×：粘度変化率50%以上

(2) 施工作業性

日本グレイ社製エアレスポンプ（キングタイプ）を使用し、圧力9 MPa、ノズルチップ#643にてアクリルゾルを塗布した場合に、良好なバターン幅が得られるかどうか評価した。

○：良好なバターン幅

×：バターン幅が広がらない

(3) 接着性

100×25×1.0 mmの電着塗装鋼板の端部にアクリルゾルを塗布し、接着部の厚さが3 mmとなるようにスペーサーを挟み圧着した。この状態で、130°Cで20分間焼き付けを行った後、スペーサーを取り除き、引っ張り速度50 mm/minでせん断方向に引っ張り、破壊状態を評価した。

○：凝集破壊

* ×：界面破壊

(4) 塗膜強度

アクリルゾルを離型可能な板の上に2 mmの厚さに塗布し、130°Cで20分間焼き付けた後、ダンベル2号型で打ちぬいた。このダンベルを20°C下にて引っ張り速度50 mm/minで引っ張り、破断時の強度(MPa)を測定した。

【0048】(5) 耐寒性

アクリルゾルを離型可能な板の上に2 mmの厚さに塗布し、130°Cで20分間焼き付けた後、ダンベル2号型で打ちぬいた。このダンベルを-30°C下にて引っ張り速度50 mm/minで引っ張り、その伸び率を測定した。

○：伸び率50%以上

×：伸び率50%以下

【0049】

【表2】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 | 比較例2 |
|------------|------|------|------|------|------|------|
| 粘度安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 施工作業性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 接着性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 塗膜強度 (MPa) | 0.4 | 1.0 | 2.2 | 2.5 | 0.2 | 2.6 |
| 耐寒性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| 総合評価 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |

【0050】表2から明らかなように、配合するアクリル重合体微粒子とブロック型ウレタン樹脂の重量比が90/10～15/85である実施例1～4のアクリルゾルは、貯蔵時の粘度上昇も見られず、施工作業性も良好であった。したがって、これらのアクリルゾルは貯蔵安定性が良好であることが確認できた。また、接着性、塗膜強度、耐寒性も良好であり、総合評価において満足いくアクリルゾルとなっている。したがって、焼き付け温度が130°Cという比較的低い温度であっても、ウレタン樹脂と固形のヒドラジン系硬化剤との硬化反応が充分進行し、その結果ウレタン樹脂を配合したことによる効果が確認できた。

【0051】また、アクリル重合体微粒子とブロック型ウレタン樹脂の重量比が、90/10～15/85の範囲内である実施例1～4のアクリルゾルは、それが上記の範囲外である比較例1、2のアクリルゾルと比較して、塗膜強度、耐寒性、施工作業性が向上することが確かめられた。すなわち、実施例1～4のアクリルゾルは、ブロック型ウレタン樹脂が、上記アクリル重合体微粒子との重量比において90/10以下である比較例1のアクリルゾルと比較して、塗膜強度、耐寒性が向上し

た。一方、ブロック型ウレタン樹脂が、上記アクリル重合体微粒子との重量比において15/85以上である比較例2のアクリルゾルと比較して、施工作業性が向上した。このことから、ブロック型ウレタン樹脂の配合量は、アクリル重合体微粒子とブロック型ウレタン樹脂の重量比において90/10～15/85であることが好ましいことが確かめられた。

【0052】さらに、実施例1～4のアクリルゾルにおいて、ブロック型ウレタン樹脂の配合量が上記範囲内であれば、そのブロック型ウレタン樹脂の配合量が増加するとともに、塗膜強度がより向上することが確認できた。

【0053】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明のアクリルゾルは、焼却時に塩化水素ガスやダイオキシンを発生させることなく、貯蔵安定性に優れ、かつ比較的低温においても硬化することができ、さらに塗膜の基材に対する接着性や、塗膜の耐寒性、および塗膜強度に優れ、シーリング材、コーティング材、日用品等の幅広い分野で有用なアクリルゾルとなる。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 和則

愛知県西加茂郡藤岡町大字飯野字大川ヶ原
1141番地1 アイシン化工株式会社内

F ターム(参考) 4J002 BN121 CD163 CK032 CK042

DE148 DE238 DG058 DJ008

DJ018 DJ038 DJ048 DJ058

DL008 DM008 EH097 EH147

EQ026 EW047 FA048 FD018

FD023 FD027 FD090 FD146

GH00

4J034 BA02 BA03 CA11 CE03 DC50

DG04 HA01 HC02 HC12 HC22

HC46 HC52 HC61 HC64 HC67

HC71 HD07 HD12 JA42 MA22

QC05 RA07

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The acrylic sol characterized by including an acrylic polymer particle, block-type urethane resin, a solid hydrazine system curing agent, a plasticizer, and a bulking agent.

[Claim 2] The acrylic sol according to claim 1 whose weight ratios of said acrylic polymer particle and said block-type urethane resin are 90 / 10 - 15/85.

[Claim 3] Said block-type urethane resin is an oxime and the acrylic sol of an amine block agent according to claim 1 or 2 blocked by any one at least.

[Claim 4] An acrylic sol given in either of claim 1 to claims 3 said whose acrylic polymer particle is the core shell mold which consists of the core section and the shell section.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the acrylic sol which generates neither hydrogen chloride gas nor dioxin at the time of incineration, and can harden also at comparatively low temperature in detail about an acrylic sol, and is excellent in the adhesive property over the base material of a paint film, the cold resistance of a paint film, and paint film reinforcement.

[0002]

[Description of the Prior Art] Current and the plastisol used widely industrially are the particle size adjusted specially and a constituent with pastiness viscous liquefied which makes homogeneity come to distribute in a plasticizer the polymer particle which has particle size distribution with a bulking agent. And a tough paint film is formed by applying to a base material and applying suitable working temperature.

[0003] As the above-mentioned polymer particle, the thing of polyvinyl chloride systems, such as a vinyl chloride homopolymer and a copolymer of a vinyl chloride and vinyl acetate, is usually used abundantly. Such a polyvinyl chloride system plastisol has the good long-term-storage stability in a room temperature, its paint film is also flexible, and since it excels in endurance, it is broadly used in fields, such as steel plate covering, building materials, daily necessities, miscellaneous goods, and autoparts.

[0004] However, since a polyvinyl chloride system plastisol generates hydrogen chloride gas at the time of incineration, it serves as a basis of the destructive causative agent of an ozone layer, and it causes acid rain further, and has the problem of also generating dioxin at the time of incineration, and is not desirable in respect of insurance health and environmental pollution. For this reason, it waits for the appearance of the plastisol replaced with this polyvinyl chloride system plastisol.

[0005] As a plastisol replaced with a polyvinyl chloride system plastisol The acrylic-acid alkyl ester unit which has the carbon number of an alkyl group in JP,6-145454,A in the specific range (meta), A univalent or divalent metal cation is added to the copolymer which contains a diene system monomeric unit and the radical polymerization nature unsaturated carboxylic acid of the specific carbon number which has a carboxyl group at a specific rate as a main configuration unit. The particle which consists of an ion bridge formation object which carried out ion bridge formation of the carboxyl group of this copolymerization unit, and the acrylic ester system copolymer plastisol which comes to contain a plasticizer are indicated.

[0006] Moreover, the acrylic plastisol which consists of the core section and the shell section and which is made into the double layer structure more than two-layer at least is indicated in the particulate structure of an acrylic polymer particle by JP,7-233299,A.

[0007] Furthermore, the plastisol which does not contain in JP,63-66861,B a methyl methacrylate polymer or a copolymer, a plasticizer, a bulking agent, blocking polyisocyanate, and the polyvinyl chloride that comes to contain polyamine is indicated.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the plastisol indicated by JP,6-145454,A and JP,7-233299,A solved the problem which a polyvinyl chloride system plastisol which was described above has, raised storage stability, and has controlled bleeding generating of a paint film. However, the adhesive property to the base material of a paint film, the cold resistance of a paint film, and

paint film reinforcement cannot say it as sufficient thing.

[0009] Moreover, the plastisol indicated by JP,63-66861,B solves the problem which a polyvinyl chloride system plastisol has similarly, and makes good the adhesive property to sheet metal, and elasticity in low temperature. However, since the hardening reaction of urethane resin does not advance when the working temperature of a paint film is low temperature comparatively, the engine performance of the paint film obtained is not enough.

[0010] This invention aims at offering the acrylic sol which was made in view of the above-mentioned actual condition, generated neither hydrogen chloride gas nor dioxin at the time of incineration, and was excellent in storage stability, could harden also in low temperature comparatively, and was excellent in the adhesive property over the base material of a paint film, the cold resistance of a paint film, and paint film reinforcement.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The acrylic sol of this invention for attaining the above-mentioned purpose is characterized by including an acrylic polymer particle, block-type urethane resin, a solid hydrazine system curing agent, a plasticizer, and a bulking agent.

[0012] That is, since the acrylic polymer particle serves as the main configuration unit, by generating neither hydrogen chloride gas nor dioxin at the time of incineration, and including block-type urethane resin and a solid hydrazine system curing agent, the acrylic sol of this invention is excellent in the adhesive property over the base material of a paint film, the cold resistance of a paint film, and paint film reinforcement, and turns into a polyvinyl chloride system plastisol and an acrylic sol which has the equivalent engine performance.

[0013] Moreover, since a solid hydrazine system curing agent is used for the acrylic sol of this invention as a curing agent, when working temperature is comparatively low, a hardening reaction advances and it fully turns into an acrylic sol which can demonstrate the engine performance excellent in the formed paint film. Since, as for a constituent which is hardened at general comparatively low temperature, a hardening reaction advances to **** also in ordinary temperature, the storage stability of the constituent worsens. However, since a solid hydrazine system curing agent is a curing agent with the melting point high [distributing in liquefied urethane resin] in the temperature conditions which store an acrylic sol, thickening under storage is controlled and the acrylic sol of this invention turns into an acrylic sol which was excellent in storage stability.

[0014] In addition, when the weight ratios of an acrylic polymer particle and block-type urethane resin are 90 / 10 - 15/85, the adhesive property over the base material of a paint film, the cold resistance of a paint film, and paint film reinforcement improve more, and serve as a good acrylic sol of construction workability.

[0015] Moreover, block-type urethane resin serves as an acrylic sol to which storage stability improves more and a hardening reaction fully advances also in lower working temperature, when [of an oxime and an amine block agent] blocked by any one at least.

[0016] Furthermore, when an acrylic polymer particle is a core shell mold, the storage stability of the prepared acrylic sol improves more, and serves as a viscosity rise at the time of spreading, and an acrylic sol which can carry out bleeding generating nearby control after heat hardening.

[0017]

[Embodiment of the Invention] The acrylic sol of this invention contains an acrylic polymer particle, block-type urethane resin, a solid hydrazine system curing agent, a plasticizer, and a bulking agent. Below, the preparation approach of of the acrylic sol and acrylic sol of this invention and the method of application are explained.

[0018] As the above-mentioned acrylic polymer particle which constitutes the acrylic sol of this invention, the polymer used as a constituent of an acrylic sol can usually be used. For example, the homopolymer and copolymer of a monomer which are chosen from acrylic-acid alkyl ester, alkyl methacrylate ester, etc. can be used. Specifically as these monomers, methyl acrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, isobutyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, etc. are mentioned.

[0019] As for an acrylic polymer particle, it is desirable that it is the core shell mold particle which consists of the core section and the shell section. When an acrylic sol is prepared using the acrylic polymer particle of a core shell mold, there is an advantage of the storage stability of the acrylic sol

improving more, and controlling more the viscosity rise at the time of applying and bleeding generating after heat hardening.

[0020] Furthermore, when an acrylic polymer particle is used as a core shell mold, it is desirable to constitute the core section from a plasticizer compatibility polymer, and to constitute the shell section from a plasticizer non-compatibility polymer. When the polymer of the shell section with scarce plasticizer and compatibility covers the core section with compatibility, a viscosity rise of the acrylic sol under storage is controlled, and storage stability improves more. Moreover, since the polymer of this shell section has compatibility with a plasticizer by heating to suitable temperature, it does not generate bleeding after heat hardening.

[0021] As for the component of the core section, it is desirable to constitute at least a kind of methacrylate chosen from n-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, ethyl methacrylate, etc. or those copolymers from a polymer contained 50% of the weight or more. Thus, generating of the bleeding after heat hardening can be controlled by making a core component into what has a high plasticizer and compatibility. As for especially the component of the viewpoint of giving flexibility to a paint film to the core section, it is desirable to make the copolymer of butyl methacrylate and isobutyl methacrylate into a subject.

[0022] Moreover, as for the component of the shell section, it is desirable to constitute at least a kind of methacrylate chosen from methyl methacrylate, benzyl methacrylate, styrene, etc. or those copolymers from a polymer contained 50% of the weight or more. Thus, by making a shell component into what has a low plasticizer and compatibility, a viscosity rise of the acrylic sol under storage is controlled, and storage stability improves more. As for especially the component of the viewpoint of raising this storage stability more to the shell section, it is desirable to make methyl methacrylate into a subject.

[0023] Furthermore, as for the polymer ratio of the core section and the shell section, what is set to 25 / 75 - 70/30 by the weight ratio is good. case there are few core components as the weight ratio than 25/75 -- the above -- as compared with the thing of the desirable range, possibility that bleeding will occur after heat hardening becomes high. moreover -- the case where there are few shell components as the weight ratio than 70/30 -- the above -- it is because covering to the core section of a shell component may become inadequate and storage stability is influenced as compared with the thing of the desirable range.

[0024] As for the molecular weight of an acrylic polymer particle, what is 100,000 - a-1 million number in weight average molecular weight is more desirable than viewpoints, such as paint film reinforcement and storage stability, and, as for mean particle diameter, it is more desirable than the viewpoint of the diffusibility to a plasticizer, or storage stability to use the thing of the range of 0.1-10 micrometers.

[0025] The urethane resin which blocked the urethane resin which alpha polyols, such as polyether polyol and polyester polyol, and isocyanate, such as diphenylmethane diisocyanate (MDI), tolylene diisocyanate (TDI), and hexamethylene diisocyanate (HDI), are made to react, and is obtained as the above-mentioned block-type urethane resin which constitutes the acrylic sol of this invention using block agents, such as an oxime and an amine, can be used. Since it says especially that it is general-purpose as urethane resin, it is desirable to use a polypropylene glycol (PPG) and the urethane resin compounded from tolylene diisocyanate (TDI).

[0026] A block agent combines with the isocyanate radical of urethane resin, in ordinary temperature, it is an active hydrogen compound which will be dissociated if it is stable and is heated beyond a certain temperature, for example, compounds, such as phenols, lactams, oximes, and amines, can be used for it.

[0027] Since the dissociation temperature of these block agent differs, respectively, it is desirable to choose a block agent in consideration of the temperature at the time of applying and carrying out heat hardening of the prepared acrylic sol, i.e., working temperature. When the working temperature cannot be especially made into high temperature, and in applying to the part in which ***** of the insides, such as a machine part, or an automobile etc. cannot be easily heated by even high temperature depending on the location to heating apparatus, it is necessary to promote a reaction with the curing agent which a block agent dissociates and is later explained at the temperature in which the heating is possible. In this case, it is desirable to use the compound of oximes and amines

from a viewpoint that dissociation temperature is low. For example, methyl ethyl ketone oxime, 3 and 5-dimethyl pyrazole, etc. are mentioned. It is desirable to use 3 and 5-dimethyl pyrazole from a viewpoint of dissociating at low temperature more especially.

[0028] In addition, as for the loadings of block-type urethane resin, in the weight ratio of an acrylic polymer particle and block-type urethane resin, it is desirable that it is 90 / 10 - 15/85. the loadings of block-type urethane resin -- the weight ratio of an acrylic polymer particle and block-type urethane resin -- setting -- the case of 90/10 or less -- the above -- as compared with the thing of the desirable range, the adhesive property to the base material of a paint film, the cold resistance of a paint film, and paint film reinforcement become inadequate. moreover, the case where these loadings are 15/85 or more -- the above, as compared with the thing of the desirable range, the viscosity of the prepared acrylic sol becomes high and the workability at the time of applying is affected.

[0029] As the above-mentioned solid hydrazine system curing agent which constitutes the acrylic sol of this invention, hydrazide compounds, such as adipic-acid dihydrazide (ADH) and sebacic-acid dihydrazide (SDH), can be used, for example.

[0030] That is, even if these hydrazide compounds are the cases where it is not heated by even temperature high after spreading when it mentions above namely, since the curing temperature is low temperature comparatively, they promote dissociation of the block agent combined with block-type urethane resin, and react with the urethane resin. As a result of this hardening reaction, a hydrazide compound forms urethane resin and an urea bond, and an adhesive property with the base material of an acrylic sol paint film, the cold resistance of a paint film, and its paint film reinforcement improve by this urea bond.

[0031] Since a hardening reaction advances to **** also in ordinary temperature, as for a constituent which is hardened at general comparatively low temperature, the storage stability of the constituent worsens. However, in the temperature conditions which store an acrylic sol, it is distributing in liquefied urethane resin, and the hydrazine system curing agent of these solids has the high melting point. for this reason, as compared with the case where an acrylic sol did not thicken during storage and a liquefied curing agent is used, the storage stability of an acrylic sol is markedly alike, and improves.

[0032] In addition, since it says especially that it is a general-purpose hydrazide compound, it is desirable to use adipic-acid dihydrazide (ADH). Moreover, since a solid hydrazine system curing agent stiffens urethane resin, it is desirable to add as a complement the amount from which the active hydrogen equivalent of a hydrazide compound turns into the isocyanate equivalent of the urethane resin and tales doses.

[0033] As the above-mentioned plasticizer which constitutes the acrylic sol of this invention, the plasticizer used for the plastisol of a polyvinyl chloride system from the former can be used. For example, JIISO nonyl phthalate, G (2-ethylhexyl) phthalate, Phthalic-acid system plasticizers, such as di-isodecyl phthalate and butyl benzyl phthalate, A G (2-ethylhexyl) horse mackerel peat, a G n-DESHIRU horse mackerel peat, Fatty ester plasticizers, such as G (2-ethylhexyl) azelate, dibutyl sebacate, and G (2-ethylhexyl) sebacate, Tributyl phosphate, tree (2-ethylhexyl) phosphate, Epoxy system plasticizers, such as phosphoric ester system plasticizers, such as 2-ethylhexyl diphenyl phosphate, and epoxidized soybean oil, other polyester plasticizers, a benzoic-acid system plasticizer, etc. can be used. Any the one sort may be independently used for these plasticizers, and may be used for them combining two or more sorts. It is desirable to use JIISO nonyl phthalate from a viewpoint of it being cheap and being easy to receive, especially. Moreover, as for a plasticizer, it is desirable to be blended from viewpoints, such as paint film reinforcement and construction workability, at a rate of per acrylic polymer particle 100 weight section, a plasticizer 50 - the 500 weight sections.

[0034] What is usually used can be used as the above-mentioned bulking agent which constitutes the acrylic sol of this invention, for example, fibrous bulking agents, such as a glass fiber besides being a calcium carbonate, a mica, talc, kaolin clay, a silica, a barium sulfate, etc., straw SUTONAITO, an alumina fiber, ceramic fiber, and various whiskers, can be used. Since it says especially that it is cheap, it is desirable to use a calcium carbonate. In addition, as for a bulking agent, it is desirable to be blended from viewpoints, such as paint film reinforcement and cost, at a rate of per acrylic polymer particle 100 weight section, a bulking agent 50 - the 800 weight sections.

[0035] In addition, other additives better known than before, for example, a coloring agent, an antioxidant, a foaming agent, a diluent, an ultraviolet ray absorbent, etc. can be blended with the acrylic sol of this invention. As a coloring agent, organic pigments, such as inorganic pigments, such as a titanium dioxide and carbon black, an azo system, and a phthalocyanine system, etc. can be used, for example. As an antioxidant, antioxidants, such as a phenol system and an amine system, can be used, for example. As a foaming agent, the foaming agent of the type which generates gas with heating can be used, for example, azo-blowing agents, such as an AZOJI carvone amide and an azobis formamide, can be used. For example, solvents, such as a xylene and mineral turpentine, etc. can be used as a diluent, and a benzotriazol system etc. can be used as an ultraviolet ray absorbent.

[0036] The <preparation approach of an acrylic sol> About the preparation approach of the acrylic sol of this invention, there is especially no limit and the approach commonly used by preparation of the plastisol from the former can be used. For example, the acrylic sol of this invention can be prepared by fully carrying out mixed churning of said acrylic polymer particle, block-type urethane resin, a solid hydrazine system curing agent, a plasticizer, a bulking agent, and other additives using a well-known mixer. As a mixer, a planetary mixer, a kneader, a grain mill, a roll, etc. can be used.

[0037] <The method of application of an acrylic sol> The acrylic sol of this invention can be conventionally applied by the well-known method of application, i.e., brush coating, roller painting, air spray painting, airless spray painting, etc. And afterbaking of the acrylic sol is applied and carried out, and a paint film is formed. The heating approach can also be performed using a hot blast circulation drying furnace etc. that what is necessary is just to follow the usual approach.

[0038]

[Example] Hereafter, the acrylic sol of this invention is concretely explained using an example. It blended at a rate which shows each component shown below in Table 1, mixed distribution was carried out by the kneader, and the acrylic sol of each example and the example of a comparison was obtained.

[0039]

[Table 1]

| | 配合割合 (重量部) | | | | | |
|-------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 | 比較例 2 |
| アクリル重合体微粒子 | 90 | 70 | 30 | 15 | 95 | 10 |
| ブロック型ウレタン樹脂 | 10 | 30 | 70 | 85 | 5 | 90 |
| 固体ヒドラジン系硬化剤 | 0.8 | 1.6 | 3.7 | 4.5 | 0.5 | 4.8 |
| 可塑剤 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| 充填剤 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 |
| 希釈剤 | 40 | 35 | 30 | 25 | 45 | 25 |

[0040] Acrylic polymer particle : The core section makes the copolymer of butyl methacrylate and isobutyl methacrylate a subject. Core shell mold acrylic resin powder block-type urethane resin with which the shell section makes a methyl methacrylate polymer a subject : the urethane resin which tolylene diisocyanate (TDI) and a polypropylene glycol (PPG) were made to react, and was obtained 3 which is an amine system block agent, hydrazine system curing agent [of a block-type urethane resin solid]: blocked by 5-dimethyl pyrazole -- adipic-acid dihydrazide plasticizer: -- JISO nonyl phthalate bulking agent: -- calcium-carbonate diluent: -- the high-boiling point aliphatic series solvent <example 1> acrylic polymer particle -- 90 weight sections -- The 0.8 weight section and a plasticizer were carried out for 10 weight sections and a solid hydrazine system curing agent, 40 weight sections combination of the 180 weight sections and the diluent was carried out [block-type urethane resin] for the 150 weight sections and a bulking agent, and the acrylic sol of this example 1 was obtained.

[0041] <Example 2> The acrylic sol of this example 2 was obtained like the above-mentioned example 1 except making [the loadings of an acrylic polymer particle / the loadings of 70 weight sections and block-type urethane resin] the loadings of the 1.6 weight section and a diluent into 35 weight sections for the loadings of 30 weight sections and a curing agent.

[0042] <Example 3> The acrylic sol of this example 3 was obtained like the above-mentioned example 1 except making [the loadings of an acrylic polymer particle / the loadings of 30 weight sections and block-type urethane resin] the loadings of the 3.7 weight sections and a diluent into 30 weight sections for the loadings of 70 weight sections and a curing agent.

[0043] <Example 4> The acrylic sol of this example 4 was obtained like the above-mentioned

example 1 except making [the loadings of an acrylic polymer particle / the loadings of 15 weight sections and block-type urethane resin] the loadings of the 4.5 weight sections and a diluent into 25 weight sections for the loadings of 85 weight sections and a curing agent.

[0044] <Example 1 of a comparison> The acrylic sol of this example 1 of a comparison was obtained like the above-mentioned example 1 except making [the loadings of an acrylic polymer particle / the loadings of 95 weight sections and block-type urethane resin] the loadings of the 0.5 weight section and a diluent into 45 weight sections for the loadings of 5 weight sections and a curing agent.

[0045] <Example 2 of a comparison> The acrylic sol of this example 2 of a comparison was obtained like the above-mentioned example 1 except making [the loadings of an acrylic polymer particle / the loadings of 10 weight sections and block-type urethane resin] the loadings of the 4.8 weight sections and a diluent into 25 weight sections for the loadings of 90 weight sections and a curing agent.

[0046] <The evaluation approach and result> Viscosity stability, construction workability, an adhesive property, paint film reinforcement, and cold-resistant evaluation were evaluated by the following approaches, respectively about the acrylic sol of the above-mentioned examples 1-4 and the examples 1 and 2 of a comparison. The result is shown in Table 2.

[0047] (1) In the temperature of 20 degrees C, the initial viscosity of an acrylic sol was measured using the viscosity stability B mold rotational viscometer. Then, after putting the acrylic sol into the hermetic container and holding for ten days under 35-degree C temperature, it cooled at 20 degrees C, viscosity was measured similarly, and the viscosity rate of change from the first stage estimated. O Less than [50% of :viscosity rate of change] x : when the air loess pump (king type) by 50% or more construction [(2)] workability Japan gray company of viscosity rate of change was used and an acrylic sol was applied in pressure 9MPa and nozzle-tip #643, it evaluated whether good pattern width of face would be obtained.

O : the acrylic sol was applied to the edge of the electropainting steel plate which is the good pattern width-of-face x:(3) in which pattern width of face does not spread adhesive property of 100x25x1.0mm, and on both sides of the spacer, it was stuck by pressure so that the thickness of jointing might be set to 3mm. The spacer was removed, it pulled in the shear direction by hauling rate 50 mm/min, and this condition estimated the destructive condition, after performing baking for 20 minutes at 130 degrees C.

O :cohesive failure x : after applying to the thickness of 2mm and being burned for 20 minutes at 130 degrees C on the plate which can release an interface destructive (4) paint-film on-the-strength acrylic sol from mold, it pierced with the dumbbell No. 2 mold. This dumbbell was pulled under 20 degrees C, it pulled by rate 50 mm/min, and the reinforcement (MPa) at the time of fracture was measured.

[0048] (5) After applying to the thickness of 2mm and being burned for 20 minutes at 130 degrees C on the plate which can release a cold-resistant acrylic sol from mold, it pierced with the dumbbell No. 2 mold. This dumbbell was pulled under -30 degrees C, it pulled by rate 50 mm/min, and that elongation percentage was measured.

O 50% [more than of :elongation percentages] x : 50% or less of elongation percentages [0049]
[Table 2]

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 粘度安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 施工工作性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | x |
| 接着性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 塗膜強度 (MPa) | 0.4 | 1.0 | 2.2 | 2.5 | 0.2 | 2.8 |
| 耐寒性 | ○ | ○ | ○ | ○ | x | ○ |
| 総合評価 | ○ | ○ | ○ | ○ | x | x |

[0050] The viscosity rise at the time of storage was not seen, either, but the construction workability of the acrylic sol of the examples 1-4 whose weight ratios of an acrylic polymer particle and block-type urethane resin to blend are 90 / 10 - 15/85 was also good so that clearly from Table 2.

Therefore, it has checked that these acrylic sols had good storage stability. Moreover, an adhesive property, paint film reinforcement, and cold resistance are also good, and serve as a satisfaction **** acrylic sol in comprehensive evaluation. Therefore, even if it could be burned and temperature was the comparatively low temperature of 130 degrees C, the hardening reaction of urethane resin and a

solid hydrazine system curing agent advanced enough, and the effectiveness by as a result having blended urethane resin has been checked.

[0051] Moreover, it was confirmed that paint film reinforcement, cold resistance, and construction workability of the acrylic sol of the examples 1-4 whose weight ratios of an acrylic polymer particle and block-type urethane resin are within the limits of 90 / 10 - 15/85 improve as compared with the acrylic sol of the examples 1 and 2 of a comparison with the above [it] out of range. That is, as compared with the acrylic sol of the example 1 of a comparison whose block-type urethane resin is 90/10 or less in a weight ratio with the above-mentioned acrylic polymer particle, paint film reinforcement and cold resistance of the acrylic sol of examples 1-4 improved. On the other hand, construction workability improved as compared with the acrylic sol of the example 2 of a comparison whose block-type urethane resin is 15/85 or more in a weight ratio with the above-mentioned acrylic polymer particle. From this, it was confirmed that it is desirable that the loadings of block-type urethane resin are 90 / 10 - 15/85 in the weight ratio of an acrylic polymer particle and block-type urethane resin.

[0052] Furthermore, in the acrylic sol of examples 1-4, when the loadings of block-type urethane resin were above-mentioned within the limits, while the loadings of the block-type urethane resin increased, it has checked that paint film reinforcement improved more.

[0053]

[Effect of the Invention] As mentioned above, as explained in full detail, the acrylic sol of this invention generates neither hydrogen chloride gas nor dioxin at the time of incineration, is excellent in storage stability, and can be comparatively hardened also in low temperature, is further excellent in the adhesive property over the base material of a paint film, the cold resistance of a paint film, and paint film reinforcement, and turns into a useful acrylic sol in broad fields, such as a sealing material, a coating material, and daily necessities.

[Translation done.]